

①② **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION** **A1**

②② Date de dépôt : 16.12.22.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 21.06.24 Bulletin 24/25.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥③ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : NEXANS SA — FR.

⑦② Inventeur(s) : SUMERA Rodrigue et LEMEE Lénaïck.

⑦③ Titulaire(s) : NEXANS SA.

⑦④ Mandataire(s) : IPSILON.

⑤④ Couches élastomères pour câbles présentant des propriétés mécaniques renforcées.

⑤⑦ L'invention concerne un câble, typiquement un câble
d'énergie, comprenant au moins un élément conducteur al-
longé, entouré par au moins une couche polymère, et carac-
térisé en ce que ladite couche polymère comprend : (a) au
moins un élastomère ; (b) du polyvinylbutyral PVB ; et (c)
des particules minérales.

Figure pour l'abrégé : Aucune



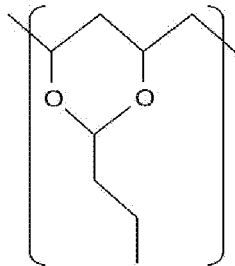
Description

Titre de l'invention : Couches élastomères pour câbles présentant des propriétés mécaniques renforcées

- [0001] La présente invention a trait au domaine des câbles comprenant au moins une couche à base d'élastomère, notamment une couche d'isolation et/ou une gaine de protection à base d'un élastomère.
- [0002] L'invention s'applique typiquement, mais non exclusivement, au domaine des câbles sujets à des contraintes mécaniques importantes, comme par exemple ceux employés pour le câblage interne des éoliennes ou bien encore les câbles industriels dits câbles souples.
- [0003] Un câble d'énergie et/ou de télécommunication est un câble électrique et/ou optique, qui est destiné au transport d'énergie et/ou à la transmission de données. Il comprend classiquement un ou plusieurs éléments conducteurs électriques et/ou optiques allongés entourés par au moins une couche isolante. Cette couche isolante peut typiquement être une couche polymère électriquement isolante entourant un seul conducteur, électrique ou optique, ou alternativement plusieurs conducteurs électriques et/ou optiques. Par ailleurs, les éléments conducteurs isolés par une ou plusieurs couches isolantes sont classiquement protégés par une gaine extérieure de protection qui entoure les conducteurs isolés.
- [0004] Dans le cas de câble soumis à des contraintes mécaniques élevées, il est bien connu, d'employer des élastomères pour la constitution de tout ou partie des couches isolantes et/ou de la gaine de protection. L'élasticité des élastomères permet notamment d'augmenter les performances de résistance mécanique du câble ainsi que sa facilité d'utilisation (souplesse).
- [0005] Un but de la présente invention est de fournir des compositions élastomères particulièrement bien adaptées à ce type d'application, et présentant des propriétés élevées de résistance mécanique.
- [0006] A cet effet, la présente invention propose d'ajouter un additif spécifique aux élastomères employés dans les câbles, à savoir un mélange de polyvinylbutyral (PVB) et de particules minérales.
- [0007] Plus précisément, la présente invention a pour objet un câble (typiquement un câble d'énergie) comprenant au moins un élément conducteur allongé entouré par au moins une couche polymère, et caractérisé en ce que ladite couche polymère comprend :
- (a) au moins un élastomère ;
 - (b) du polyvinylbutyral ; et
 - (c) des particules minérales.

- [0008] Selon un mode préférentiel, la couche polymère entourant l'élément conducteur allongé est une couche d'isolation, le câble étant alors de préférence un câble d'énergie. Selon ce mode de réalisation, lorsque le câble comprend plusieurs couches d'isolation, il est possible que seulement une ou seulement certaines d'entre comprennent les composés (a), (b) et (c) précités, mais il est en général préférable que toutes les couches d'isolation du câble contiennent un élastomère, du PVB et des particules minérales. Dans ce cas, il est souvent plus pratique que toutes les couches d'isolation soient à base d'une seule et même composition polymère d'entre comprenant les composés (a), (b) et (c) précités, mais il est également envisageable que le câble comprenne plusieurs types distincts de couches isolantes comprenant différents types de composés (a), (b) et/ou (c) ou comprenant le même type de composés (a), (b) et (c) mais dans des proportions différentes.
- [0009] Selon un autre mode de réalisation, compatible avec celui du paragraphe précédent, la couche polymère entourant l'élément conducteur est une gaine extérieure de protection, le câble étant alors de préférence un câble d'énergie. Selon ce mode de réalisation, le câble comporte au moins ledit élément conducteur, une couche isolante entourant cet élément conducteur et ladite gaine entourant la couche isolante renfermant l'élément conducteur. La couche isolante entourée par la gaine protectrice selon l'invention peut alors être ou non une couche isolante selon la présente invention, et il est préférable qu'elle contienne un élastomère ; du PVB ; et des particules minérales.
- [0010] Le polyvinyl butyral qui est employé selon la présente invention, désigné également ci-après par « PVB » à des fins de concision, est un polymère bien connu, également désigné par les termes synonymes de « poly(butyral vinylique) » ou « poly(butyral de vinyle) ».
- [0011] Le PVB peut notamment être obtenu par acétalisation d'un alcool polyvinylique (PVA) par du butyraldéhyde (butanal).
- [0012] Par « alcool polyvinylique » (ou « PVA »), on entend ici un polymère comprenant majoritairement des unités de formule $-(CH_2-CHOH)-$. Ce polymère PVA peut être un homopolymère contenant uniquement un enchaînement de telles unités, ou bien, alternativement, un copolymère (généralement un copolymère statistique) comprenant non seulement des unités de formule $-(CH_2-CHOH)-$ mais également d'autres unités, comme par exemple des unités $-(CH_2-CHOCHCH_3)-$.
- [0013] Typiquement, un PVB est issu de l'acétalisation d'un PVA qui est lui-même issu d'une hydrolyse totale ou partielle (et de préférence totale ou quasi-totale) d'un acétate de polyvinyle (typiquement par hydrolyse basique). En pratique le PVB est donc le plus souvent un copolymère statistique de butyral de vinyle, d'alcool vinylique et d'acétate de vinyle.

[0014] Quel que soit son mode de préparation, le PVB employé selon l'invention comprend de préférence des unités vinyl butyral à titre d'unités monomères majoritaires. Ainsi, le PVB utilisé comprend de préférence des chaînes polymères incluant au moins 70%, voire au moins 80% et par exemple au moins 90% en poids (et typiquement plus de 75%, voire plus de 80%, par exemple entre 80 et 85% en mole) d'unités de formule :



par rapport à l'ensemble des unités monomères présentes dans la structure dudit PVB.

[0015] Lorsque le PVB est un copolymère statistique de butyral de vinyle, d'alcool vinylique et d'acétate de vinyle, la quantité d'unités alcool vinylique de formule $-(\text{CH}_2\text{-CHOH-})-$ peut par exemple être inférieure à 25%, typiquement inférieure à 20% en mole par rapport à l'ensemble des unités monomères présentes dans la structure du polymère. Par ailleurs, la quantité d'unités acétate de vinyle de formule $-(\text{CH}_2\text{-CHOCHCH}_3\text{-})-$ peut notamment être inférieure à 5 %, par exemple inférieure à 1% en mole par rapport à l'ensemble des unités monomères présentes dans la structure du polymère.

[0016] Le PVB est un polymère bien connu, utilisé notamment pour la constitution de vitrages feuilletés, comprenant une structure laminée avec deux plaques de verre en regard, prenant « en sandwich » une feuille à base de PVB qui permet l'assemblage des deux feuilles, la couche de PVB étant typiquement obtenu par un laminage à chaud et sous pression.

[0017] Le PVB est également employé pour la fabrication de cellules photovoltaïque comprenant une structure laminée similaire avec le dépôt d'un circuit photovoltaïque sur la face interne d'une des plaques de verre. Le PVB est également connu comme additif dans différentes applications, notamment comme liant dans des céramiques ou bien comme promoteur d'adhésion dans des encres ou des peintures.

[0018] De façon plus spécifique, le PVB a également été décrit à titre d'additif dans un polymère, notamment pour fournir un effet d'amélioration de la stabilité thermique, comme décrit par exemple dans la demande de brevet DE 44 37 161.

[0019] Le PVB tel qu'employé selon l'invention, à savoir conjointement avec des particules minérales et spécifiquement au sein d'une couche d'un câble s'avère en outre fournir un effet non décrit jusqu'à présent à la connaissance des inventeurs, à savoir qu'il améliore les propriétés mécaniques du câble notamment lorsqu'il est employé dans les

couches isolantes ou les gaines de protection, et ce tout particulièrement lorsqu'il est employé dans les couches isolantes du câble.

[0020] Un autre avantage de l'invention est que le PVB qui est employé peut avantageusement être un PVB recyclé, ce qui diminue le coût de production du câble, en plus des impacts positifs de l'utilisation d'un matériau recyclé d'un point de vue de l'impact environnemental.

[0021] En outre, certains PVB issus de recyclage s'avèrent déjà contenir des particules minérales adaptées selon l'invention. C'est en particulier le cas du PVB issu du recyclage de vitrages feuilletés par exemple, qui contient naturellement une faible proportion de particules minérales de verre particulièrement adaptées à titre de particules (c) pour la mise en œuvre de la présente invention. Les PVB issus du recyclage des vitrages feuilletés de pare-brise de véhicules automobiles se révèlent en particulier bien adaptés selon l'invention.

[0022] L'emploi d'une couche selon l'invention confère au câble des propriétés mécaniques intéressantes. En particulier, l'invention permet, entre autres, d'améliorer les propriétés de résistance à la traction (exprimée en MPa ou N/mm²) et d'allongement à la traction (en %), telles que mesurées dans les conditions des normes NF EN 50363-1 (Matériaux pour enveloppe isolante, gainage et revêtement pour les câbles d'énergie basse tension - Partie 1 : mélanges élastomères réticulés pour enveloppe isolante - avril 2006) et NF EN 50363-5 (Matériaux pour enveloppe isolante, gainage et revêtement pour les câbles d'énergie basse tension - Partie 5 : mélanges réticulés sans halogène pour enveloppe isolante - avril 2006)

[0023] Différents aspects et avantages de l'invention sont décrits plus en détail ci-après.

[0024] **Le composé (a)**

[0025] Le composé (a) présent dans la couche polymère peut être un unique composé élastomère, ou bien un mélange de plusieurs élastomères. De préférence, la couche polymère employée selon l'invention comprend cet élastomère ou mélange d'élastomères à titre de constituant polymère principal, à savoir de préférence avec une teneur totale en composés élastomères dans la couche polymère de plus de 50 % en poids, et en général de plus de 80% en poids, en poids par rapport au poids total de polymères dans la couche polymère. Plus préférentiellement, la teneur totale en composés élastomères est d'au moins 85% en poids, par exemple d'au moins 90%, et notamment d'au moins 95% en poids, par rapport au poids total de polymères dans la couche polymère, cette teneur restant en général inférieure à 99% en poids, notamment inférieure ou égale à 98% en poids, par rapport au poids total de polymères dans la couche polymère.

[0026] Le composé élastomère ou le mélange de composés élastomères présent à titre de composé (a) dans la couche polymère selon l'invention peut typiquement être choisi

parmi les caoutchoucs EPDM (pour l'anglais « ethylene-proylene-diène monomers»).

[0027] Un caoutchouc EPDM bien adapté à la mise en œuvre de la présente invention présente de préférence au moins une des caractéristiques suivantes (et de préférence l'ensemble de ces caractéristiques) :

- une teneur en éthylène entre 70% et 75% en masse ; et/ou
- une teneur en ENB entre 2% et 10 wt% ; et/ou
- une viscosité Mooney entre 55 et 75 MU ; et/ou
- une densité entre 0.860 et 0.890

[0028] Selon un mode de réalisation intéressant, la couche polymère selon l'invention comprend à titre de composé (a) un mélange d'au moins un caoutchoucs EPDM avec un copolymère EVA (copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle), avec un rapport massique EVA/EPDM qui est alors de préférence compris entre 60 et 40, notamment entre 80 et 20.

[0029] **Le composé (b)**

[0030] Le PVB présent à titre de composé (b) dans la couche polymère selon l'invention est de préférence présent dans cette couche avec une teneur totale en composé (b) de moins de 5% en poids, et de préférence entre 1 et 5% en poids, par exemple entre 2 et 4% en poids, par rapport au poids total de polymères dans la couche polymère.

[0031] Le PVB employé à titre de composé (b) dans le cadre de la présente invention peut par exemple être un PVB commercial disponible sous forme de granulés et comprenant généralement une charge minérale. Un exemple est le R-PVB BC30, désigné ici et dans les exemples par « BC30 », et commercialisé par la société Hainaut-Plast qui contient 30% en masse de charge minérale.

[0032] Le composé (b) peut typiquement avoir une densité comprise entre 1,20 et 1,30 kg/dm³, par exemple de l'ordre de 1,22 kg/dm³

[0033] Le composé (b) peut typiquement avoir un indice de fluidité (dit « melt index » en anglais) tel que mesuré à 190°C compris entre 2,2 et 2,4 ° par exemple de l'ordre de 2,3 g/10 min.

[0034] Par ailleurs, il est préférable que le ratio massique (b)/(a) correspondant à la masse totale de composé (b) dans la couche polymère, rapportée à la masse totale de composés (a) dans ladite couche reste compris entre 5 et 20, ce rapport restant en général inférieur ou égal à 10.

[0035] **Les particules minérales (c)**

[0036] Les particules minérales (charges minérales) présentes à titre de composé (c) dans la couche polymère selon l'invention sont de préférence des particules choisies parmi : des particules de verre, des particule de carbonate de calcium, des particule de carbonate de zinc, des particule de stéarate de zinc, des particule de stéarate de calcium, et des mélanges de telles particules.

- [0037] Selon un mode de réalisation particulier, le PVB employé est un PVB recyclé issu du recyclage d'un vitrage feuilleté. Dans ce cas, les particules (c) comprennent typiquement les particules de verre de faibles dimension contenu dans ce PVB recyclé.
- [0038] Quelle que soit leur nature exacte, les particules (c) sont en général comprises dans la couche polymère de l'invention à une teneur de 150 à 350 parties en poids, et par exemple entre 200 et 300 parties en poids pour 100 parties en poids de polymère.
- [0039] Une partie des particules minérales présentes dans la composition peut être introduite via l'emploi d'un composé (b) comprenant de tels particules, notamment des particules de verre issues de recyclage. Dans ce cas, le composé (b) est typiquement introduit sous la forme d'un mélange comprenant du PVB et des particules minérales avec une teneur en particules dans ce mélange généralement compris entre 25 et 30% en masse par rapport à la masse du mélange. Les particules (c) comprennent alors pour une première partie les particules issues de ce mélange, et pour une deuxième partie des particules minérales introduites en plus de ce mélange.
- [0040] **Additifs optionnels**
- [0041] Selon un mode de réalisation possible, la couche polymère selon l'invention est constituée des seuls composés (a), (b) et (c). Selon une autre alternative, la couche peut éventuellement contenir d'autres composés à titre d'additifs.
- [0042] La couche peut éventuellement contenir d'autres polymères que des élastomères. Le cas échéant, il est préférable que l'ensemble des polymères présents se comporte globalement comme un élastomère, auquel cas il est considéré que le mélange de l'ensemble des polymères constitue globalement le composé (a), vu comme un mélange élastomère de polymères.
- [0043] En plus des composés (a), (b) et (c), la couche polymère selon l'invention peut éventuellement comprendre des additifs autres que ces composés (a), (b) et (c), comme par exemple des agents plastifiants ou des colorants. Lorsque de tels additifs sont présents, la teneur totale en additifs autres que les composés (a), (b) et (c) au sein de la couche polymère est de préférence inférieure à 10 % en poids par rapport au poids total de la couche polymère
- [0044] **Domaines d'application**
- [0045] L'invention s'applique notamment, mais non exclusivement, aux domaines des câbles électriques destinés au transport d'énergie, notamment aux câbles d'énergie à basse tension (notamment de 3 à 750 V), qu'ils soient en courant continu ou alternatif, dans les domaines du transport d'électricité aérien, sous-marin, terrestre, ou encore de l'aéronautique.
- [0046] **EXEMPLE**
- Une couche d'isolation selon l'invention a été appliquée à titre de composition isolante dans un câble (câble 3G1.5mm²) comprenant trois fils conducteurs cylindrique

de cuivre ayant chacun une section de 1,5mm².

[0047] Une couche d'isolation d'une épaisseur de 0,8 mm a été appliquée par extrusion autour de chacun des trois fils qui ont ensuite été toronés pour former un assemblage d'un diamètre total inférieur à 1.75mm.

[0048] Les couches d'isolation autour de chaque fil ont été appliquées à partir d'une composition C, comprenant :

70 parties en poids d'EPDM

25 parties en poids d'EVA

5 parties en poids de BC30 (PVB recyclé à partir de vitrage feuilleté commercialisé par Hainault Plast comprenant 30% de particules minérales)

[0049] Les propriétés mécaniques du câble obtenu ont été mesurées selon les tests normalisés des normes NF EN 50363-1 et 50363-5 et les résultats obtenus sont reportés dans le tableau ci-dessous

	RT médiane minimum	RT évolution maximum	AR médiane minimum	AR évolution maximum
Initial	5	-	200	-
Etuve 7j/100°C	4,2	±25%	200	±25%
Etuve 7j/135°C	5	-30%	125	±30%
Bombe à air 40h/127°C	/	±30%	/	±30%

Tableau 1 : mesures selon les normes NF EN 50363-1 et 50363-5

[0050] A titre comparatif, on a testé une composition Témoin identique à la composition C, à la seule différence qu'elle ne comprend pas de PVB. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 2 ci-dessous.

		Témoin		Composition C	
Viscosité (MU)		32.6		38.1	
Cmax (dNm)		13,98		14,83	
Ts5 (min)		0:58		0:55	
T75 (min)		1:58		1:59	
RT médiane (MPa)		9,5		8,9	
AR médiane (%)		575		548	
RT médiane (MPa)	Evolution (%)	8,2	-15,9	8,9	0,0
AR médiane	Evolution	531	-8,3	525	-4,4

(%)	(%)				
RT médiane (MPa)	Evolution (%)	8,4	-13,1	8,6	-3,5
AR médiane (%)	Evolution (%)	539	-6,7	528	-3,8

Tableau 2 : comparaison de la composition C et du Témoin sans PVB

Revendications

- [Revendication 1] Câble comprenant au moins un élément conducteur allongé entouré par au moins une couche polymère, et caractérisé en ce que ladite couche polymère comprend :
- (a) au moins un élastomère ;
 - (b) du polyvinylbutyral ; et
 - (c) des particules minérales.
- [Revendication 2] Câble selon la revendication 1, où la couche polymère entourant l'élément conducteur allongé est une couche d'isolation.
- [Revendication 3] Câble selon la revendication 1 ou 2, où la couche polymère entourant l'élément conducteur est une gaine extérieure de protection.
- [Revendication 4] Câble selon l'une des revendication 1 à 3, où le polyvinylbutyral (b) est un polyvinylbutyral issu de recyclage de vitrage feuilleté, notamment de pare-brise de véhicule automobile, qui contient des particules de verre.
- [Revendication 5] Câble selon l'une des revendication 1 à 4, où le composé (a) est un unique composé élastomère, ou bien un mélange de plusieurs élastomères, présent dans la couche à une teneur de plus de 80% en poids par rapport au poids total de polymères dans la couche polymère.
- [Revendication 6] Câble selon l'une des revendication 1 à 5, où le composé (a) comprend un caoutchouc EPDM, typiquement en mélange avec un copolymère EVA.
- [Revendication 7] Câble selon l'une des revendication 1 à 6, où la teneur totale en polyvinylbutyral (b) va de 1% à 5% en poids par rapport au poids total de polymères dans la couche polymère
- [Revendication 8] Câble selon l'une des revendication 1 à 7, où le ratio massique (b)/(a) de la masse totale de polyvinylbutyral (b) dans la couche polymère, rapportée à la masse totale de composés (a) dans ladite couche est compris entre 5 et 20
- [Revendication 9] Câble selon l'une des revendications 1 à 7, où la teneur en particules (c) va de 150 à 350 parties en poids, et par exemple entre 200 et 300 parties en poids pour 100 parties en poids de polymère.

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 920551
FR 2213572

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI	
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes			
X	CN 106 800 685 A (JINYUAN ELECTRIC GROUP CO LTD) 6 juin 2017 (2017-06-06)	1-3, 5-9	C08K 7/20 C08L 23/16 C08L 29/14 C08L 31/04 H01B 3/08 H01B 3/44	
A	* revendications 1-7; exemples 1-5 * -----	4		
X	CN 107 474 399 A (ANHUI TONGLING CITY TONGDOU SPECIAL CABLE CO LTD) 15 décembre 2017 (2017-12-15)	1-3, 5-9		
A	* revendications 1-5; exemples 1-5 * -----	4		
X, D	DE 44 37 161 A1 (KABELMETAL ELECTRO GMBH [DE]) 25 avril 1996 (1996-04-25)	1-4, 6		
A	* colonne 1 - colonne 4; revendications 1-10 * -----	5, 7-9		
A	US 2011/067898 A1 (KOELBLIN CHRISTIAN [FR] ET AL) 24 mars 2011 (2011-03-24)	1-9		
	* le document en entier * -----			
				DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
				H01B C08K C08L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur		
8 novembre 2023		Marsitzky, Dirk		
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant				

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2213572 FA 920551**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
 Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **08-11-2023**
 Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
CN 106800685 A	06-06-2017	AUCUN	
CN 107474399 A	15-12-2017	AUCUN	
DE 4437161 A1	25-04-1996	AUCUN	
US 2011067898 A1	24-03-2011	AT E540079 T1	15-01-2012
		AU 2009243405 A1	17-06-2010
		CA 2686291 A1	03-06-2010
		EP 2194092 A1	09-06-2010
		FR 2939234 A1	04-06-2010
		KR 20100063677 A	11-06-2010
		US 2011067898 A1	24-03-2011